

Process for the cationization of starch, cationic starches so prepared and their use

Patent number: FR2434821
Publication date: 1980-03-28
Inventor: FLECHE GUY; GOSSET SERGE; HUCHETTE MICHEL
Applicant: ROQUETTE FRERES
Classification:
 - **International:** (IPC1-7): C08B31/00; D06M15/04; D06P1/48; D21F1/66;
 D21F1/82
 - **European:** A61L15/60; C08B31/12B; C09D7/00D; D21H17/29
Application number: FR19780025240 19780831
Priority number(s): FR19780025240 19780831

Also published as:

 NL7906515 (A)
 GB2063282 (A)
 DE2935338 (A1)
 BE878532 (A)
 NL189135C (C)

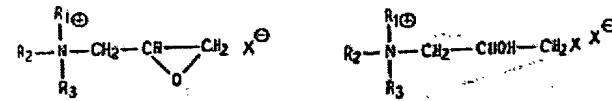
[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for FR2434821
 Abstract of corresponding document: **GB2063282**

A process for the cationization of starch consists in reacting in the dry state granular starch with a cationic reactant, the reaction being operated at a temperature of 20 to 90 DEG C, in the presence of an alkaline agent. The starches which are thus obtained are not cross-linked and have a high viscosity and have many applications, e.g. as thickeners and water retention agents.

Particularly useful cationic reactants are of formula in which R1, R2 and R3 are each methyl or ethyl with one of R1, R2 and R3 optionally being a hydrogen atom and X(-) representing Cl(-), Br(-) or I(-) or where R1, R2, R3 and X(-) have the same meanings as above and X represents Cl, Br or I.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 434 821

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 25240

(54) Procédé de cationisation de l'amidon, nouveaux amidons cationisés ainsi obtenus et leurs applications.

(51) Classification internationale. (Int. Cl 3) C 08 B 31/00; C 04 B 4/22; D 06 M 15/04;
D 06 P 1/48; D 21 F 1/66, 1/82.

(22) Date de dépôt 31 août 1978, à 16 h 14 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 13 du 28-3-1980.

(71) Déposant : Société anonyme dite : ROQUETTE FRERES, résidant en France.

(72) Invention de : Guy Fleche, Serge Gosset et Michel Huchette.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud.

L'invention a pour objet un procédé de cationisation de l'amidon.

Elle vise également de nouveaux amidons cationiques pouvant être obtenus par mise en oeuvre du susdit procédé.

5 Elle a enfin pour objet des applications nouvelles des amidons cationiques.

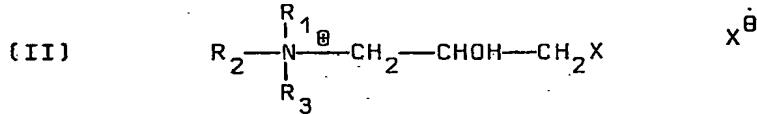
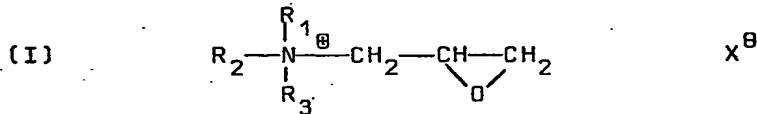
La cationisation de l'amidon qui consiste à introduire un groupe cationique sur l'amidon est réalisée en condensant un réactif cationique porteur d'un site cationisable sur un groupe-10 mement hydroxyle de la molécule d'amidon.

Le procédé conforme à l'invention consiste à faire réagir de l'amidon granulaire avec un réactif cationique amino-tertiaire, ammonium quaternaire, phosphonium quaternaire ou sulfo-nium tertiaire et est caractérisé par le fait que la réaction est 15 mise en oeuvre à une température de 20 à 90°C, de préférence de 60 à 80°C, en présence d'un agent alcalin, notamment de soude.

Suivant un mode de réalisation avantageux, le susdit procédé est mis en oeuvre en utilisant de 0,2 à 2 %, de préférence de 0,5 à 1 % en poids d'agent alcalin par rapport à l'amidon 20 traité.

Suivant un autre mode de réalisation avantageux du susdit procédé, la quantité de réactif cationique mise en oeuvre est de 0,5 à 60 % en poids par rapport à l'amidon granulaire.

Suivant encore un autre mode de réalisation avantageux 25 du susdit procédé, le réactif cationique est de forme époxy ou de forme chloro répondant respectivement aux formules suivantes :



correspondant à des dérivés tertiaires ou quaternaires suivant que l'un des substituants de l'atome d'azote est un hydrogène ou 35 non, lesdits substituants dans la mesure où ils ne sont pas un atome d'hydrogène, étant de préférence identiques et choisis parmi les radicaux méthyle ou éthyle, X étant Cl, Br ou I et X étant Cl⁸, Br⁸ ou I⁸.

Les amidons cationiques conformes à l'invention se caractérisent par le fait qu'ils ne sont pas réticulés et qu'ils présentent une viscosité supérieure à 1000, de préférence supérieure à 1500 et, plus préférentiellement encore, à 2000 unités 5 Brabender (U.B.), mesurée à une concentration de 5 %.

Les applications conformes à l'invention des amidons cationiques définis plus haut sont multiples.

Ces amidons cationiques présentent en effet un ensemble de propriétés très intéressantes. Ils peuvent remplir le rôle 10 d'un colloïde protecteur ; leur caractère épaississant peut être recherché en s'appuyant sur leur remarquable stabilité, notamment pour les solutions aqueuses et cela, surtout pour les produits fortement substitués. On peut aussi exploiter leurs qualités de liant. Ils peuvent servir en tant que produits adhésifs. Les produits 15 à taux d'azote élevé présentent une capacité de rétention d'eau remarquable. Le caractère faiblement à très fortement cationique de ces amidons présente souvent un intérêt déterminant.

On peut envisager l'utilisation des produits de l'invention dans l'industrie du papier, comme produit de masse, de 20 surfacage ou entrant dans les formules de couchage. Ils peuvent être utilisés dans l'industrie des adhésifs où, outre leur caractère adhésif, l'ensemble de leurs autres propriétés sont exploitées. De nombreuses autres industries peuvent faire appel à ces produits et leurs qualités. On peut citer parmi celles-ci, l'industrie 25 des peintures, vernis et encres, l'industrie du plâtre, les colles pour papiers peints, l'industrie céramique, les latex, les détergents, les pâtes d'impression pour textiles, les émaux vitrifiés, les savons et détergents liquides, les produits cosmétiques, les mines de crayons, les boues de forage de pétrole, 30 l'agriculture (agent rétenteur d'eau), l'industrie de la reliure, les câbles électriques, l'encollage des fibres textiles et des fibres de verres, l'industrie du gommage.

La proportion d'amidon cationique conforme à l'invention devant être mis en oeuvre dans les applications principales varie 35 en fonction de l'industrie concernée ; on trouve à ce propos des indications numériques dans les exemples.

L'invention vise encore d'autres dispositions dont il va être question ci-dessous, et notamment les amidons cationiques obtenus par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention.

Et elle pourra, de toute façon, être bien comprise à 5 l'aide du complément de description qui suit et des exemples annexés, lesdits complément de description et exemples correspondant à des modes de réalisation avantageux.

Se proposant par conséquent de préparer, conformément à 10 l'invention, des amidons cationiques, on s'y prend comme suit ou de façon équivalente.

On fait réagir à une température de 20 à 90°C, de préférence de 60 à 80°C, par exemple dans un appareil mélangeur conventionnel pour matériaux pulvérulents équipé de moyens de chauffage convenables, par exemple d'une double enveloppe fonctionnant par 15 exemple à l'aide d'eau ou de vapeur, de l'amidon granulaire et un réactif cationique amino-tertiaire, ammonium quaternaire, phosphonium quaternaire ou sulfonium tertiaire, la réaction étant conduite en présence d'un agent alcalin.

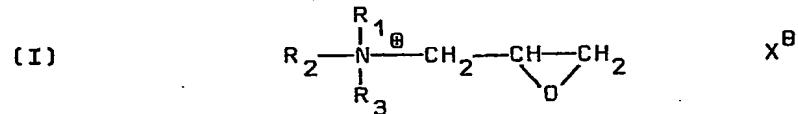
L'amidon utilisé peut être un amidon de céréales (maïs, 20 waxy-maïs, blé et autres) ou un amidon de tubercules (fécule de pomme de terre, manioc et autres).

L'agent alcalin, de préférence la soude ou éventuellement la chaux, est mis en oeuvre en quantité suffisante pour catalyser la réaction de cationisation.

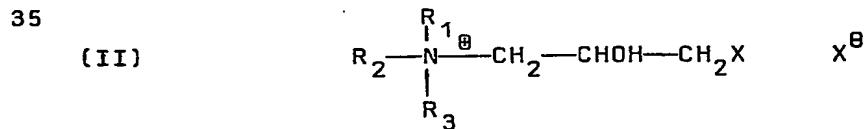
25 En général, on utilise 0,2 à 2 %, de préférence de 0,5 à 1 % en poids de soude compte tenu de l'amidon.

La soude est avantageusement mise en oeuvre sous forme de poudre.

Le réactif cationique retenu correspond de préférence à 30 l'une des deux formules suivantes :



et



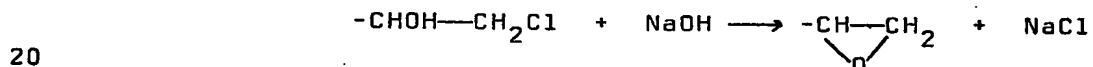
dans lesquelles R_1 , R_2 et R_3 sont de préférence identiques et choisis parmi les radicaux méthyle et éthyle, l'un des substituants R_1 , R_2 ou R_3 pouvant toutefois être un atome d'hydrogène, les réactifs correspondants étant alors des réactifs tertiaires.

5 Les substituants X et X' sont respectivement des halogènes ou halogénures choisis parmi Cl, Br et I.

Ces réactifs tertiaires peuvent être obtenus par condensation d'une épihalohydrine sur une amine secondaire, l'amine retenue étant une amine tertiaire dans le cas de la préparation des réactifs.

10 réactifs quaternaires.

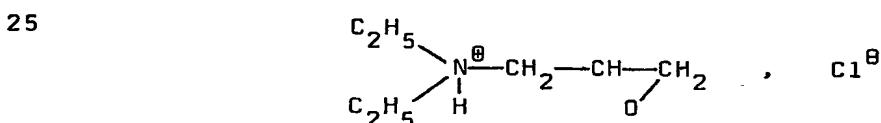
Les réactifs de formule (I) sont très réactifs et, en présence d'ions alcalins OH^- , réagissent avec les hydroxyles de l'amidon. Les réactifs de formule (II), sous l'action des ions OH^- , se transforment d'abord en forme glycidyle (formule I) avant la condensation sur l'amidon. Il faudra donc tenir compte de l'alcalinité consommée pour cette conversion dans l'ajustement du taux de catalyseur. Cette transformation se réalise selon la réaction suivante :



avec formation de chlorure de sodium.

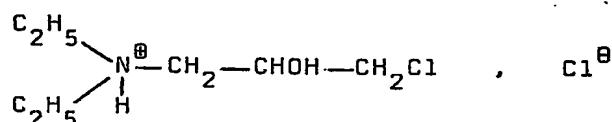
Des exemples avantageux de réactifs tertiaires sont :

- le chlorhydrate de diéthylamino-2,3 époxy propane de formule :



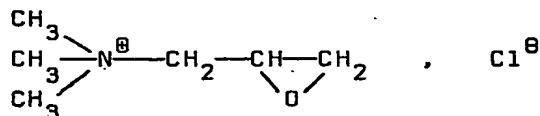
ci-après désigné par DFAEP.

- le chlorhydrate de diéthylamino-hydroxy 2, chloro 3 propane
30 de formule :



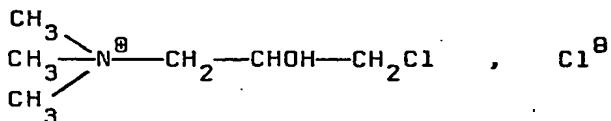
ci-après désigné par DEACP.

35 Des exemples avantageux de réactifs quaternaires sont :
- le chlorhydrate de 2,3-époxypropane-triméthylammonium de
formule :



ci-après désigné par T M A C P,

5 - le chlorhydrate de 3-chloro, 2-hydroxypropane-triméthylammonium de formule :



10 ci-après désigné par T M A C P.

La quantité de réactif cationique mis en oeuvre peut aller de 0,5 à 60 % en poids par rapport à l'amidon.

En travaillant dans le domaine préférentiel de 60 à 80°C, la durée de la réaction est de l'ordre de 60 minutes.

15 L'amidon est généralement introduit en premier puis on ajoute le réactif cationique. Après homogénéisation, on procède à l'introduction de l'agent alcalin ; le mélange est alors chauffé à la température nécessaire, avantageusement à 60-70°C et maintenu à cette température durant environ une heure. Selon une variante, on peut aussi préchauffer l'amidon à la température réactionnelle choisie avant d'ajouter les réactifs cationique et alcalin. 20 Quand la réaction est terminée (la fin de la réaction est décelée par dosage de l'azote), on neutralise l'excédent de soude, par exemple avec de l'acide adipique. Puis on tamise la poudre éventuellement après broyage avant de l'ensacher.

Les amidons cationiques obtenus conformément à l'invention peuvent présenter des taux d'azote variables, fonction de la quantité de réactif mis en jeu. La détermination du taux d'azote est faite par la méthode de Kjeldahl.

30 En utilisant comme réactif le T M A C P, les taux d'azote peuvent atteindre 2,8 %.

Les amidons cationiques conformes à l'invention se caractérisent par l'absence de réticulation et par une viscosité élevée qui, grâce au procédé conforme à l'invention, dépasse 1000, 35 de préférence 1500 et plus préférentiellement 2000 unités Brabender ou U.B., mesurée à une concentration de 5 % de matières sèches ; cette viscosité peut, dans certains cas, dépasser 4000 U.B.

Cette viscosité élevée peut être obtenue quelle que soit le taux d'azote.

D'un point de vue général, on obtient un taux d'azote croissant en augmentant la proportion de réactif mis en jeu.

5 Par ailleurs, les amidons de viscosité supérieure à 1000 U.B. peuvent être obtenus en abaissant la quantité de soude en dessous de 1 % en poids.

10 Le rendement de la réaction de cationisation est, dans le procédé conforme à l'invention, voisin de 100 %. Ce rendement est déterminé par le dosage de l'azote fixé.

Pour illustrer ce qui précède, on indique ci-après un certain nombre d'exemples de préparation d'amidons cationiques conformes à l'invention.

EXEMPLE I

15 Dans un mélangeur d'une capacité de 200 litres (marque "Lödige") muni d'un agitateur, on introduit 100 kg de féculle de pomme de terre ayant une humidité de 20 %. Le mélangeur est chauffé avec une double enveloppe jusqu'à une température de 80°C. On ajoute alors 38 kg d'une solution aqueuse à 50 % de matières sèches de T M A C P. Après une période d'agitation de 15 minutes pour rendre le mélange poudreux homogène, on ajoute 4792 g de soude en poudre. On laisse réagir pendant 1 heure, puis on neutralise avec 1368 g d'acide adipique en poudre. L'amidon cationique ainsi obtenu est désigné par la référence I A.

20 25 Un deuxième essai est conduit d'une manière identique, sauf en ce qui concerne la soude, dont on ajoute 4342 g. La neutralisation ne nécessite plus, dans ce cas, que 546 g d'acide adipique. Cet amidon est désigné par I B.

30 35 Les caractéristiques (taux d'azote et viscosité Brabender) de ces deux amidons sont rassemblées dans le tableau suivant.

TABLEAU I

	Amidon I A	Amidon I B
Taux d'azote (% sur sec)	1,45	1,48
Rendement réactionnel (%)	98	100
Viscosité Brabender maximale	1440	2140

Ces deux amidons cationiques à taux d'azote élevé ont été obtenus avec un rendement réactionnel très voisin de 100 %. Ils diffèrent l'un de l'autre par leur viscosité, II B ayant été fait en présence d'un excès de soude de 0,30 % au lieu de 0,75 % pour II A.

La viscosité Brabender est très connue de l'homme de l'art. Elle a été mesurée ici sur une suspension à 5 % de matières sèches utilisant une montée progressive en température de 1,5°C par minute jusqu'à 92°C. On relève alors la valeur correspondante au pic de viscosité.

EXEMPLE II

Comme dans l'exemple I et dans un premier essai, on introduit dans un mélangeur du type Lödige muni d'un agitateur et d'une double enveloppe, une quantité de 100 kg de féculle de pomme de terre renfermant une humidité de 20 %. On chauffe à 60°C.

On ajoute alors 20 kg de T M A C P en solution aqueuse à 50 % soit 40 kg de solution. Après avoir agité pendant 15 minutes, on ajoute 4355 g de soude en poudre et on laisse l'agitation pendant 2 heures. Après quoi, on neutralise avec 544 g d'acide adipique. Cet amidon est désigné par II A.

On repète la même opération dans un deuxième essai en utilisant cette fois le réactif T M A E P dont 17 kg sont ajoutés sous forme de poudre fine suivis par 400 g de soude finement broyée. La neutralisation est alors faite avec 730 g d'acide adipique et l'amidon obtenu est désigné par II B.

Dans un troisième essai, on utilise 18 kg de D E A E P additionnés sous forme de poudre, suivis par l'addition de 700 g de soude broyée finement. La neutralisation demande 1278 g d'acide adipique et l'amidon ainsi obtenu est désigné par II C.

Les caractéristiques de ces trois amidons sont rassemblées dans le tableau suivant :

TABLEAU II

	Amidon II A	Amidon II B	Amidon II C
Taux d'azote (% sur sec)	1,87	2,01	1,92
Rendement réactionnel (%)	97	99	99
Viscosité Brabender	3700	3140	2600

On constate encore que le rendement de la réaction est

excellent et qu'à taux d'azote voisin, la viscosité de l'amidon est une fonction de l'excès d'alcalinité présente en cours de réaction et qui est respectivement égale à 0,3-0,4 et 0,7 % de soude exprimée sur l'amidon.

5 EXEMPLE III

On prépare trois autres dérivés cationiques de l'amidon en utilisant un équipement identique à celui des exemples précédents. Trois essais seront réalisés en mettant en œuvre chaque fois 100 kg de féculle commerciale à 20 % d'humidité.

10 On chauffe dans chaque essai à 70°C pendant une heure et trente minutes.

15 Dans le premier essai, l'agent réactif est le T M A C P. 20 kg d'une solution à 50 % de matières sèches de ce réactif sont ajoutés à l'amidon. Puis on ajoute 2867 g de soude. Une fois la réaction terminée, on neutralise avec 1368 g d'acide adipique. L'amidon cationique ainsi obtenu est désigné par III A.

20 Dans le deuxième essai, on utilise une solution à 50 % de T M A E P, soit 22 kg. La réaction est catalysée dans ce cas avec 750 g de soude finement broyée et on utilise 1368 g d'acide adipique pour la neutralisation. Cet amidon est désigné par III B.

Dans le troisième essai, on utilise le D E A C P. On ajoute 44 kg d'une solution à 50 % de matières sèches, puis 4656 g de soude finement broyée. La neutralisation demande 547 g d'acide adipique. Cet amidon est appelé III C.

25 Les caractéristiques de ces trois amidons sont les suivantes :

TABLEAU III

	Amidon III A	Amidon III B	Amidon III C
30 Taux d'azote (% sur sec)	1	1,3	1,9
Rendement réactionnel (%)	100	97	99
Viscosité Brabender	2000	1500	3600

Les réactions ont été faites respectivement avec 0,75 %, 0,75 % et 0,3 % d'excès d'alcalinité exprimé en soude.

35 EXEMPLE IV

On introduit dans un mélangeur possédant un agitateur à double enveloppe, 400 kg de féculle de pomme de terre à 20 % d'humidité. On chauffe à 65°C et on introduit 19,4 kg d'une solu-

tion à 50 % de matières sèches de T.M.A.C.P.

Puis, la soude est ajoutée à raison de 4863 g. Après 1 heure 45 minutes de contact, la neutralisation est réalisée en ajoutant 5100 g d'acide adipique. Cet amidon, désigné par "Amidon 5. VI 1", a les caractéristiques suivantes :

Taux d'azote (% sur sec)	0,23 %
Rendement réactionnel (%)	100
Viscosité Brabender	1050

°°°

10 Cette caractéristique particulière (viscosité) des amidons cationiques selon l'invention ouvre à ceux-ci des applications intéressantes.

Les susdites applications vont être illustrées par les exemples qui suivent.

15 EXAMPLE V

Application des amidons cationiques conformes à l'invention en tant qu'agents rétenteurs de liquides.

Comme déjà signalé, les amidons cationiques selon l'invention ont des propriétés remarquables de rétention de liquides.

20 Ils peuvent notamment être ajoutés, en toutes proportions, aux suspensions cellulosiques qui servent à la fabrication des couches pour bébés, des serviettes hygiéniques, des pansements chirurgicaux, et autres produits analogues.

Les amidons cationiques conformes à l'invention ont été 25 testés comme suit.

On découpe dans de la pulpe cellulosique (les feuilles non-tissées supérieures et inférieures étant comprises), un disque d'un diamètre de 10 cm. La pulpe cellulosique de ce disque est reprise seule et on y incorpore intimement de la poudre d'amidon cationique faisant l'objet de l'invention, la proportion de poudre par rapport à la pulpe cellulosique étant de 10 %. De nombreux moyens sont utilisables pour assurer une bonne répartition de la poudre. On peut, par exemple, humidifier légèrement la pulpe et la sécher après avoir collé les particules sur les fibres 35 cellulosiques.

Après cette opération, on reconstitue le disque de diamètre 10 cm à partir de la pulpe cellulosique et on le reprend entre les deux parties non-tissées.

La garniture est pesée avant et après incorporation de la poudre d'amidon cationique.

On remplit, par ailleurs, un cristallisoir d'un diamètre de 40 cm et d'une capacité utile de 500 cm³, d'une eau saline 5 de composition suivante :

	- urée	20,5 g/l
	- NaCl	8,4 g/l
	- MgSO ₄ , 7H ₂ O	1,168 g/l
	- CaCl ₂ , 2H ₂ O	0,655 g/l
10	- K ₂ SO ₄	2,09 g/l
	- Colorant amarante	0,105 g/l
	- Tensio-actif connu sous la marque TRITON X 100	0,105 g/l

de façon telle que le cristallisoir se trouve rempli sur une hauteur de 35 mm.

On immerge complètement dans la susdite solution la garniture pendant 2 minutes (la garniture est posée sur un tamis rectangulaire format 300 x 100 mm, largeur de maille de 3 x 3 mm). On retire de la solution le tamis portant la garniture et on 20 laisse égoutter pendant 30 secondes à l'horizontale.

On sépare la garniture du tamis et on la pose entre deux plaques de verre de 300 x 100 mm. On pose un poids de 10 kg sur la plaque supérieure et on laisse sous pression pendant 2 minutes. On applique cette méthode à 10 garnitures traitées de la 25 même manière.

On connaît, par mesure sur une garniture ne contenant pas d'amidon conforme à l'invention, le pouvoir absorbant de la cellulose dans les conditions du test décrit. On détermine par différence le pouvoir absorbant de l'amidon cationique, objet de 30 l'invention.

Pour faire ressortir la supériorité des amidons conformes à l'invention, on compare le pouvoir de rétention ci-dessus mesuré à celui de couches pour bébés du commerce.

Les résultats sont réunis dans le tableau IV.

TABLEAU IV

	Substrat absorbant	Quantité d'eau saline en grammes retenus par gramme de couche ou de pulpe cellulosique traités par amidon cationique
5		
10	Couche à base de copolymère amidon-acrylonitrile d'origine américaine	24,76 g
10	Pulpe cellulosique traitée avec le produit IA	24,02 g
15	Pulpe cellulosique traitée avec le produit IB	43,42 g
15	Couche à base de polymère acrylique d'origine américaine	43,40 g

On constate qu'avec les amidons cationiques selon l'invention, on réalise des performances correspondant à celles des produits du commerce.

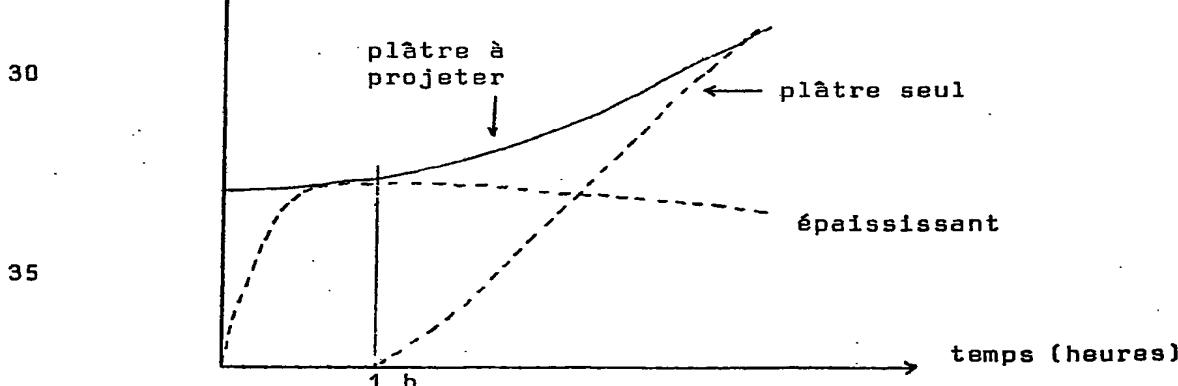
EXEMPLE VI

20 Application des amidons cationiques conformes à l'invention simultanément en tant qu'agents épaississants et rétenteurs d'eau.

Ces amidons peuvent être utilisés dans l'industrie du plâtre et plus précisément pour la fabrication du plâtre à projeter.

25 En effet, les plâtres de ce type ont besoin d'une rhéologie très particulière.

Viscosité Brookfield
cps



Le plâtre à projeter doit, entre autres adjuvants, contenir un agent épaississant qui permettra, comme la figure ci-dessus l'indique, de modifier la rhéologie du plâtre, essentiellement dans l'heure qui suit le gâchage. Après une heure, l'action de l'épaississant peut s'atténuer puisque la prise du plâtre est alors suffisante. En outre, le plâtre à projeter doit contenir aussi un agent rétenteur d'eau. Cet agent rétenteur doit permettre la meilleure rétention d'eau de façon à pouvoir travailler le plâtre dans les meilleures conditions pendant un temps suffisamment long. Cet action de rétention doit cesser après un temps généralement estimé à 1 heure - 1 heure 30. Le ressuage qui se produit alors permet un bon lissage du plâtre.

Un plâtre à projeter contient, en général, en plus, un ou plusieurs agents retardataires de germination (kératine, protéines et autres), un ou plusieurs agents retardataires d'évolution (phosphates, chaux, chaux et phosphates associés, acide tartrique, acide gluconique et autres).

Un gypse de région parisienne contient par exemple de 0,5 à 1 % de chaux, de 0,3 à 1 % d'agent retardateur, selon qu'il s'agit de phosphate ou d'agent aminé.

L'agent rétenteur est couramment, dans l'état actuel de la technique, une hydroxyéthylcellulose ou une méthylcellulose ou tout autre produit de cette famille.

L'agent épaississant est couramment une carboxyméthylcellulose.

Les amidons cationiques faisant l'objet de l'invention peuvent jouer, à l'inverse des hydroxyéthylcellulose ou méthylcellulose, le double rôle d'agent épaississant et d'agent rétenteur d'eau.

Lors des essais, on a utilisé un plâtre de Paris contenant notamment 1 % de chaux et 0,3 % de kératine et divers autres ingrédients, excepté les agents épaississant et rétenteur d'eau.

On réalise, à sec, un mélange aussi homogène que possible avec diverses proportions (0,25, puis 0,5, puis 1,0 et 1,5 % en poids) d'amidons cationiques selon l'invention. A titre de témoin, on a pris une formule classique à l'hydroxyéthylcellulose (HEC) et à la carboxyméthylcellulose ou CMC (proportions totales 0,35 % et 0,845 % en poids). Les différentes poudres ainsi obtenues sont gâchées avec de l'eau au taux plâtre/eau de 200/100.

L'eau est préalablement introduite dans une capsule parfaitement propre. Le plâtre, contenant les divers adjuvants, est saupoudré rapidement en 15 secondes à la surface de l'eau puis gâché à la cuiller pendant 30 secondes. La pâte est versée une minute après le début du gâchage dans un anneau (diamètre : 55 mm, hauteur : 55 mm). Le fond de cet anneau est constitué d'une superposition de filtres en papier de qualité standardisée. Les filtres, moins le filtre supérieur, sont pesés après 15 minutes de contact avec la pâte. Le poids de l'eau absorbée constitue la mesure de rétention d'eau du produit. La rétention sera d'autant meilleure que le poids sera faible au plus faible pourcentage de produit mis en œuvre.

Les amidons cationiques utilisés sont ceux identifiés plus haut par II A, II B et II C.

Dans le tableau V, on a réuni les résultats de cet essai.

TABLEAU V

Agent utilisé	Poids en grammes d'eau retenue pour une proportion en % d'amidon cationique ou de mélange CMC + HEC de					
	0,25	0,35	0,5	0,845	1	1,5
Produit II A	3,60		1,85		0,31	0,09
Produit II B	3,39		1,28		0,18	0,09
Produit II C	2,86		1,87		0,41	0,16
HEC + CMC		1,78		0,09		

Ces résultats montrent que, compte tenu des prix de revient des divers produits, les amidons cationiques conformes à l'invention sont particulièrement intéressants.

Les échantillons de plâtre additionnés des amidons cationiques selon l'invention et du mélange HEC + CMC ont été soumis à un second test faisant appel à une table à secousses (norme NF B 12303).

Les résultats sont réunis dans le tableau VI ci-après.

TABLEAU VI

Agent utilisé	Diamètre en mm des surfaces d'étalement obtenues avec une proportion (en %) d'amidon cationique ou du mélange CMC + HEC de					
	0,25	0,35	0,5	0,845	1	1,5
Produit II A	150		150		140	140
Produit II B	160		160		150	150
Produit II C	140		150		140	140
HEC + CMC		170		160		

10 Le plâtre sans épaississant, ni produit de rétention laisse apparaître une rétention d'eau de 3,43 g et un étalement de 230 mm. Si les chiffres sont faibles et les résultats très appréciables dès qu'on introduit 0,5 % d'un des produits de l'invention, on peut observer que le pouvoir épaississant est important et qu'il est très peu influencé par le taux d'incorporation, ce qui laisse toute latitude pour ajuster la rétention d'eau.

EXEMPLE VII

Application des amidons cationiques selon l'invention dans l'industrie papetière en tant qu'agent de rétention des

20 fibres fines et des charges.

On a trouvé que les amidons selon l'invention utilisés seuls ou associés aux produits cationiques traditionnels à faible taux d'azote et à basse viscosité inférieure à 1000 U.B., permettent une marche encore améliorée des machines à papier. En effet, 25 on peut retenir quatre critères essentiels :

- rétention des fines fibres
- rétention des charges
- égouttage sur toile - vitesse de la machine
- caractéristiques physiques.

30 Les amidons cationiques, objets de l'invention, n'apportent pas d'amélioration supplémentaire sur le plan des caractéristiques physiques lorsqu'on les compare aux produits cationiques connus. Par contre, pour la rétention des fines fibres et des charges, l'amélioration est très sensible.

35 Pour traduire cette amélioration, on a procédé à la confection de feuilles de papier circulaires d'un poids de 70 g au m² sur formette de marque L'HOMARGY. On a utilisé pour cet

essai, une pâte de bois de feuillu, traitée au bisulfite et blanchie, raffinée légèrement à 20° Shopper (norme NF Q 50-003). Cette pâte a été chargée à 10 % d'oxyde de titane. Elle contenait par ailleurs 4 % de sulfate d'alumine. Sa concentration était de 5 3 grammes par litre. De cette manière, on a obtenu les résultats explicités ci-après.

Si l'on admet que la rétention offerte par un produit cationique classique à bas taux d'azote et à basse viscosité à base de féculle de pomme de terre est égale à 100, les amidons 10 cationiques conformes à l'invention permettent d'enregistrer des résultats bien supérieurs :

Produit III A	:	114,7
Produit II B	:	119
Produit II C	:	118,3

15 L'amélioration constatée est de l'ordre de 15 à 20 %. Le bilan matière est donc très favorable. La marche des récupérateurs de pâte s'en trouvera considérablement améliorée et il est certain que l'utilisateur aura un bilan pollution plus satisfaisant encore. De même, l'égouttage ou élimination de l'eau sur la 20 toile sans fin de la machine à papier se trouve considérablement améliorée. Cet aspect a été mis en évidence par l'utilisation de la mesure du degré de raffinage (norme relative au degré d'égouttage ou de raffinage NF Q 50-003) pour laquelle on a utilisé comme témoin une pâte de bois de feuillu raffinée à 50° Shopper 25 environ. Dans un second temps, on a procédé à la même mesure sur la même pâte contenant 0,5 ou 1 % des différents produits considérés.

On a enregistré les mesures suivantes, le témoin étant constitué par la pâte seule et ayant donné 55° SR (SR = degré 30 Shopper).

Les résultats ont été réunis dans le tableau VII.

TABLEAU VII

		°SR pour	
		0,5 %	1 %
5	Amidon cationique classique à bas degré de substitution (base féculé de pomme de terre)	42	36
	Produit III A	27,5	22
	Produit III B	22	18,5
	Produit II B	22	20
10	Produit II.C	24,5	19
	Produit III C	20	20

Les améliorations sont très importantes. Sur une machine à papier, l'utilisation de tels produits se traduira par un accroissement très substantiel de la vitesse de la machine. En 15 outre, les produits de l'invention permettent de raffiner davantage la pâte sans perte de vitesse, raffinage plus important étant bien souvent synonyme de caractéristiques physiques supérieures par les liaisons inter-fibres beaucoup plus nombreuses qu'il permet.

20 Les améliorations apportées sur la rétention des fines fibres et des charges et surtout sur la vitesse d'élimination de l'eau sont si importantes qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser forcément l'amidon cationique selon l'invention seul. Notamment pour améliorer l'égouttage, il sera très possible d'envisager, 25 en toutes proportions, des mélanges des amidons selon l'invention avec les amidons cationiques classiques.

EXAMPLE VIII

Les amidons cationiques conformes à l'invention sont solubles dans l'eau et leur taux d'azote est tel que leur rhéologie est très particulière.

En particulier, les solutions aqueuses de ces amidons (concentration de 0 à 40 %) sont stables. De telles caractéristiques permettent l'utilisation des amidons selon l'invention dans les peintures à l'eau ou peintures-émulsions notamment, 35 mais aussi dans les encres et vernis décapants en choisissant judicieusement le solvant utilisé. En particulier, le cas le plus facile est celui des peintures à l'eau pour lequel on peut, par

exemple, proposer la formule suivante :

	Produit II B	20 parties
	Ethylèneglycol	20 parties
	Poudre d'aluminium	26 parties
5	Diméthylolurée	2 parties
	Chlorure d'ammonium	1 partie
	Laurylsulfonate de soude	2 parties
	Eau	q.s.p.

Les produits de l'invention remplacent ainsi avantageusement aussi bien l'alcool de polyvinyle dont les quantités indispensables sont beaucoup plus importantes que les éthers de cellulose qui sont plus onéreux.

EXAMPLE IX

Application des amidons cationiques selon l'invention en tant qu'agents épaisseurs pour l'impression des textiles.

Leurs propriétés rhéologiques et notamment leurs très grandes stabilité et onctuosité permettent l'utilisation des amidons cationiques selon l'invention pour l'impression des textiles. Ils peuvent entrer dans toutes les formules où l'utilisation de British Gum, d'éther d'amidon, de gommes diverses est, en général, requise.

On peut, par exemple, citer une formule possible avec des colorants basiques pour impression sur coton.

La formule type pourrait être :

25	10 g de colorant basique
	50 g d'agent plastifiant modificateur de la
	rhéologie tel que Solutène C.I. (FMC)
	ou Lyoprint G (Ciba) à base de thioglycol
	100 g d'acide acétique à 40 %
30	170 g d'eau
	20 g d'acide tartrique ou gluconique.

La solution est versée dans 280 g d'épaisseur constitué par le produit II B.

Après refroidissement, on ajoute 50 g de tannin. Cette quantité peut être facilement ramenée à 20 g. En effet, les colorants basiques n'ont pas d'affinité pour la fibre de coton et les tannins sont nécessaires à la fixation des colorants. Le caractère fortement cationique des amidons conformes à l'invention favorise la fixation et permet la diminution, voire la suppression des tannins. Par ailleurs, les amidons conformes à l'inven-

tion présentent une viscosité très élevée et, dans la formule indiquée ci-dessus, il est nécessaire d'ajouter en général environ 600 g d'épaississant classique. Il y a donc réduction sensible de la quantité d'épaississant.

5 **EXAMPLE X**

Application à l'industrie papetière d'amidons cationiques obtenus par mise en œuvre du procédé conforme à l'invention mais ayant un taux d'azote classique.

Dans l'exemple VII ayant trait à l'application papetière, on a pris en considération les dérivés cationiques conformes à l'invention à haut taux d'azote. Dans le présent exemple, on prend en considération la même application mais en rapport avec des dérivés beaucoup moins substitués. Ces produits sont, comme dans l'exemple VII, comparés à des produits cationiques, de type traditionnel, à basse viscosité, obtenus en phase aqueuse, les critères de comparaison étant encore la rétention de charges, des fibres, l'égouttage (élimination de l'eau sur toile sans fin) et les caractéristiques physiques.

De la même façon que pour les dérivés fortement substitués, les dérivés plus faiblement substitués obtenus par le procédé selon l'invention ne présentent pas de meilleures caractéristiques physiques (résistances à la rupture, à l'éclatement et à la déchirure, pliage et cohésion interne) que les produits cationiques traditionnels obtenus à partir d'un lait.

25 Par contre, à même degré de substitution, les mesures selon la norme NF Q 50-003 pratiquées comme dans l'exemple VII donnent les valeurs suivantes :

	°SR pour	
	0,5 %	1 %
30		
Produit classique obtenu à partir d'une phase lait	40	35
Produit III A	35	31
Produit III B	39	35
Produit VI 1	35	30

35 Le degré d'égouttage est moins bon que pour les produits fortement substitués, ce qui paraît logique, mais, à même degré de substitution, la voie sèche permet d'obtenir des pro-

duits supérieurs à ce point de vue à ceux obtenus en phase lait.

De même, en considérant le test de rétention tel qu'il a été décrit dans l'exemple VII, les mesures sont les suivantes :

Produit cationique classique

5	obtenu en phase aqueuse	:	100
	Produit III A	:	108,4
	Produit III B	:	106
	Produit VI 1	:	109,9

10 Dans ce domaine, de nouveau, on constate une nette supériorité des produits obtenus par voie sèche vis-à-vis de ceux obtenus en phase lait, à même degré de substitution. En effet, au niveau de la station d'épuration, la pollution est deux fois plus faible d'après les susdits chiffres.

15 Si la supériorité est tout de même un peu moins forte lorsque les produits sont plus faiblement substitués, elle reste cependant très évidente. La vitesse de machine et la rétention des fines fibres et des charges doivent s'en trouver sensiblement améliorées.

20 En suite de quoi et quel que soit le mode de réalisation adopté, on dispose ainsi d'amidons cationiques à taux d'azote et viscosité élevés et qui présentent, par rapport à ceux qui existent déjà, de nombreux avantages dont notamment celui de leur ouvrir des applications nouvelles.

25 Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus particulièrement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'amidon cationique par réaction d'amidon granulaire avec un réactif cationique amino-tertiaire, ammonium quaternaire, phosphonium quaternaire ou sulfonium tertiaire, caractérisé par le fait que la réaction est mise en œuvre à une température de 20 à 90°C en présence d'un agent alcalin.

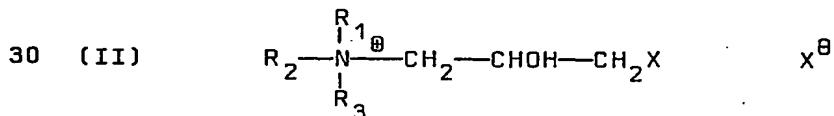
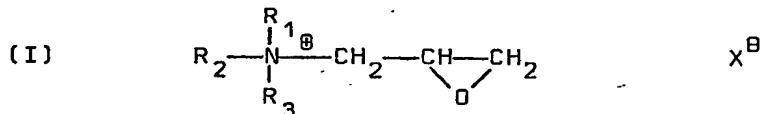
5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la réaction est mise en œuvre à une température de 10 60 à 80°C.

15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la réaction est mise en œuvre en présence de soude.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la réaction est mise en œuvre en présence de 0,2 à 2 %, de préférence de 0,5 à 1 % en poids d'agent alcalin par rapport à l'amidon traité.

20 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la réaction est mise en œuvre en présence de 0,5 à 60 % en poids de réactif cationique par rapport à l'amidon granulaire.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le réactif cationique mis en œuvre est de forme époxy ou de forme chloro répondant respectivement aux formules suivantes :



correspondant à des dérivés tertiaires ou quaternaires suivant que l'un des substituants de l'atome d'azote est un hydrogène ou non, lesdits substituants dans la mesure où ils ne sont pas un atome d'hydrogène, étant de préférence identiques et choisis parmi les radicaux méthyle ou éthyle, X étant Cl, Br ou I et X^B étant Cl^B, Br^B ou I^B.

35 7. Amidon cationique caractérisé par le fait qu'il a été obtenu par mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

8. Amidon cationique caractérisé par le fait qu'il n'est pas réticulé et qu'il présente une viscosité supérieure à 1000 unités Brabender, mesurée à une concentration de 5 %.

9. Amidon cationique selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'il présente une viscosité supérieure à 1500 unités Brabender.

10. Amidon cationique selon la revendication 8, caractérisé par le fait qu'il présente une viscosité supérieure à 2000 unités Brabender.

10 11. Application en tant qu'agents rétenteurs des liquides des amidons selon l'une quelconque des revendications 7 à 10.

12. Application en tant qu'épaississants des amidons selon l'une quelconque des revendications 7 à 10.

13. Application en tant qu'agents de rétention des fibres fines et des charges dans l'industrie papetière, des amidons cationiques selon l'une quelconque des revendications 7 à 10.

14. Application en tant qu'agents d'égouttage, notamment en papeterie, des amidons cationiques selon l'une quelconque des revendications 7 à 10.

20 15. Application selon la revendication 11 à la fabrication des couches pour bébés.

16. Application selon la revendication 11 à la fabrication des plâtres.

17. Application selon la revendication 12 à l'industrie 25 des peintures, encres ou vernis.

18. Application selon la revendication 12 aux pâtes utilisées dans l'impression des textiles.